

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-160942
(43)Date of publication of application : 23.06.1989

(51)Int.CI. C07C 63/26
C07C 51/42

(21)Application number : 62-319889 (71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD
(22)Date of filing : 17.12.1987 (72)Inventor : YAMAMOTO RYOICHI
SUZUKI HIROSHI

(54) METHOD FOR EXCHANGING DISPERSION MEDIUM OF TEREPHTHALIC ACID SLURRY

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a slurry of fine terephthalic acid particles and simultaneously recover an aliphatic carboxylic acid in a high concentration, by exchanging the aliphatic carboxylic acid which is a dispersion medium constituting a slurry of terephthalic acid in the aliphatic carboxylic acid for water using a multi-stage column.

CONSTITUTION: A multi-stage column is used and a slurry of terephthalic acid containing at least 90wt.% particles thereof having a particle diameter within the range of 5W600μm in an aliphatic carboxylic acid which is a dispersion medium thereof is introduced from the upper part of the multi-stage column. Water is then introduced from the lower part thereof to produce an upward flow of water in the above-mentioned multi-stage column and simultaneously settle terephthalic acid particles. An aqueous solution of the aliphatic carboxylic acid which is the dispersion medium is taken from the upper part of the afore-mentioned multi-stage column and an aqueous slurry of terephthalic acid useful as a raw material for polyester resins, etc., is taken out of the lower part. Thereby the dispersion medium of the terephthalic acid slurry is exchanged to recover the aliphatic carboxylic acid, such as acetic acid, in a high concentration without requiring troublesome operation accompanying separation of terephthalic acid particles and a separator.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平1-160942

⑬ Int. Cl.⁴C 07 C 63/26
51/42

識別記号

府内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)6月23日

H-7419-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 テレフタル酸スラリーの分散媒交換方法

⑯ 特願 昭62-319889

⑰ 出願 昭62(1987)12月17日

⑱ 発明者 山本 良一 山口県玖珂郡和木町和木4丁目1番22号

⑲ 発明者 鈴木 弘 広島県大竹市御園1丁目3番6号

⑳ 出願人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

㉑ 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

明細書

1. 発明の名称

テレフタル酸スラリーの分散媒交換方法

2. 特許請求の範囲

(1) 多段塔の上部からテレフタル酸の脂肪族カルボン酸スラリーを導入し、下部から水を導入して該多段塔中に水の上昇流を生じさせると共にテレフタル酸粒子を沈降させ、該多段塔の上部から脂肪族カルボン酸水溶液を取り出し、下部からテレフタル酸の水スラリーを取り出すことを特徴とするテレフタル酸スラリーの分散媒交換方法。

(2) 脂肪族カルボン酸スラリー中のテレフタル酸粒子のうちの少なくとも90重量%が、5~600μmの範囲内の粒子径を有することを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載のテレフタル酸スラリーの分散媒交換方法。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、テレフタル酸の脂肪族カルボン酸ス

ラリーの分散媒を水に交換する方法に關し、さらに詳しく述べて本発明は、例えば、バラキシレンを脂肪族カルボン酸分散媒中で酸化して得られるテレフタル酸の脂肪族カルボン酸スラリーにおける分散媒である脂肪族カルボン酸を水に変えてテレフタル酸の水スラリーを得る方法に關するものである。

発明の技術的背景ならびにその問題点

テレフタル酸は、ポリエステル樹脂等の原料として有用性の高い物質である。

このテレフタル酸は、通常、酢酸などの脂肪族カルボン酸溶媒中でバラキシレンを酸化することにより、反応装置から脂肪族カルボン酸スラリーとして得られる。テレフタル酸は、水、アルコール、エーテル、クロロホルムおよび醋酸等の溶媒に対して不溶であると共に300°Cに加熱することにより溶融せずに昇華するために、反応装置から排出されたテレフタル酸の脂肪族カルボン酸スラリーから、再結晶あるいは減圧蒸溜等の通常の方法を利用して高純度のテレフタル酸を得ること

は困難である。

このためテレフタル酸の精製には、反応装置から得られるテレフタル酸の脂肪族カルボン酸スラリーから、テレフタル酸の粗結晶を分離し、次いでこの粗結晶を水に分散してテレフタル酸の水スラリーを得、この水スラリーと水素ガスとを接触させる方法などにより水素添加して、不純物の溶解性を向上させて不純物を溶媒中に溶出除去する精製方法が採られている。この精製の工程においては、テレフタル酸の粗結晶が微粉末であり通過効率が非常に悪いために濾過による分離方法を採用することが困難であり、通常は、遠心分離等の分離方法が採用されている。

しかしながら、テレフタル酸の脂肪族カルボン酸スラリーから粗結晶を遠心分離装置を用いて有効に分離するためには、遠心分離操作を2回若しくは3回以上行なうことが必要であり、さらにテレフタル酸の粗結晶を粉末として取り扱うためには、遠心分離により得られた粗結晶を乾燥させが必要である。従って、これらの操作を行な

異はあるとしても、同一の液体、即ち水である。

発明の目的

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解消しようとするものであって、テレフタル酸の脂肪族カルボン酸スラリーを構成する分散媒である脂肪族カルボン酸を水に交換してテレフタル酸粒子の水スラリーを得る方法を提供することを目的としている。

さらに本発明は、多段塔を用いてテレフタル酸の脂肪族カルボン酸スラリーを構成する脂肪族カルボン酸を水に交換してテレフタル酸の水スラリーを得ると共に、脂肪族カルボン酸スラリーを構成していた酢酸などの脂肪族カルボン酸を高濃度で回収することができる方法を提供することを目的としている。

発明の概要

本発明に係るテレフタル酸スラリーの分散媒交換方法は、多段塔の上部からテレフタル酸の脂肪族カルボン酸スラリーを導入し、下部から水を導入して該多段塔中に水の上昇流を生じさせると共

特開平1-160942(2)

うためは複数の遠心分離装置、乾燥装置および粒子の貯蔵施設等が必要であるので、テレフタル酸の製造コスト中における設備費の割合が非常に高くなり、さらに、上記のような粗結晶の分離操作が非常に煩雑であるという問題点がある。また、一旦粗結晶として得たテレフタル酸を水に分散して水スラリーを製造する際には、テレフタル酸の粗結晶と水との混合物を高速で攪拌するなど、水スラリーを調製する操作も非常に煩雑であるという問題点もある。

なお、特開昭57-53431号公報には、複数の孔を有する仕切板を配備した多段洗浄塔を用いて、粗製テレフタル酸を洗浄することを主な特徴とする洗浄方法が開示されている。この洗浄方法は、具体的には、水性母液中のテレフタル酸スラリーを上記の多段洗浄塔の頂部から導入し、底部から水を導入して向流で接触させて、テレフタル酸粒子を沈降させる際にテレフタル酸粒子の洗浄を行なう方法であり、テレフタル酸スラリーを構成する分散媒と洗浄溶媒とは、両者に純度の差

にテレフタル酸粒子を沈降させ、該多段塔の上部から脂肪族カルボン酸水溶液を取り出し、下部からテレフタル酸の水スラリーを取り出すことを特徴としている。

本発明に係るテレフタル酸スラリーの分散媒交換方法によれば、多段塔を用いて、この多段塔の上部からテレフタル酸の脂肪族カルボン酸スラリーを導入すると共に、下部から水を導入してこの多段塔内の水の上昇流を生じさせ、この溶液中をテレフタル酸粒子を沈降させることにより、多段塔の底部から脂肪族カルボン酸の含有率の低いテレフタル酸の水スラリーと取り出すことができ、テレフタル酸の脂肪族カルボン酸スラリーからテレフタル酸粒子を分離することなくテレフタル酸の水スラリーを容易に調製することができる。

従って、本発明の分散媒交換方法を採用することにより、遠心分離等の分離操作を行なうことなく、テレフタル酸を液体に分散させた状態で取り扱い、テレフタル酸の水スラリーを得るので、脂肪族カルボン酸スラリーからテレフ

特開平1-160942(3)

タル酸粒子を分離し、さらに水に分散させるなどの複雑な操作を行なう必要がなく、多大な設備を必要としない。

さらにまた、多段塔の上部からは、脂肪族カルボン酸水溶液を得ることができ、この脂肪族カルボン酸水溶液から水を除去すればバラキシレンの酸化の際の反応溶媒の一部として循環使用することができる。

発明の具体的説明

以下本発明に係るテレフタル酸スラリーの分散媒交換方法について具体的に説明する。

第1図に本発明に係るテレフタル酸スラリーの分散媒交換方法の工程を含むテレフタル酸の製造工程図の一例を示す。

第1図において、1で示されている反応装置に導管2からバラキシレンおよび脂肪族カルボン酸を導入する。反応装置1内にはコバルト・マンガンおよび臭素化合物、重金属触媒または酸素を含む重金属触媒等の触媒が充填されている。

上記の触媒の存在下に、バラキシレンと酸素

の分散媒交換方法において用いられるテレフタル酸のスラリーは、上記の脂肪族カルボン酸を分散媒とするスラリーである。なお、本発明で用いられるスラリーは上記の脂肪族カルボン酸の外に、触媒成分等の他の成分を含むものであってもよい。特にバラキシレンの酸化反応は、酢酸中で行なうことが好ましいので、本発明においては、通常は、テレフタル酸の酢酸スラリーを使用する。

本発明においては、上記のようにして生成したテレフタル酸の脂肪族カルボン酸スラリーを直接多段塔に導入することもできるが、導管3から一旦脱気槽4に導入してスラリー中に含まれる空気等を除くことが好ましい。また、このように一旦脱気槽に導入することにより、多段塔へ導入するスラリーの導入量の調整が容易になるとの利点もある。

脱気槽4と多段塔6とは、導管5により接続されている。

本発明においては、テレフタル酸の脂肪族カルボン酸スラリーを、上記の脱気槽4に導入した後、

(通常は空気)とを接触させることにより、テレフタル酸を製造することができる。この反応は、通常は、反応温度を100~240℃、反応圧力を5~60気圧に設定して行なわれる。なお、反応の際に反応促進剤としてアルデヒド類等を添加することもできる。

このようにしてバラキシレンを酸化することにより、テレフタル酸の脂肪族カルボン酸スラリーが得られる。このようなテレフタル酸の脂肪族カルボン酸スラリー中には、通常は、5~50重量%の粒子状のテレフタル酸、50~95重量%の脂肪族カルボン酸および15重量%以下の水等が含まれている。

上記のバラキシレンの酸化によるテレフタル酸の製造において、反応溶媒として用いられる脂肪族カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、 α -酪酸、イソ酪酸、 α -古香酸、トリメチル酢酸、カブロン酸およびこれらの脂肪酸と水の混合物などを挙げることができ、これらを単独あるいは組合せで使用することができる。従って、本発明

あるいは導入することなく、導管5から多段塔6上部に導入すると共に、多段塔6の下部から水を導入する。

本発明で用いる多段塔6は、第1図に示すように、基本的には有底筒状の形状を有し、この多段塔6の上部には、導管5に結合してテレフタル酸の脂肪族カルボン酸スラリー導入するための脂肪族カルボン酸スラリー導入口8と、脂肪族カルボン酸水溶液を排出するための脂肪族カルボン酸水溶液排出口9とが設けられている。また多段塔6の底部には、多段塔に水を供給するための水導入口10および水スラリー排出口11とが設けられている。なお、この脂肪族カルボン酸水溶液排出口9は、取り出される脂肪族カルボン酸水溶液中に同伴されるテレフタル酸粒子の量を減少させるために、通常は、脂肪族カルボン酸スラリー導入口8よりも上方に設けられている。また、水スラリー排出口11は、通常は、水導入口10よりも下方に設けられている。

多段塔6内部には少なくとも1枚の仕切板が配

特開平1-160942 (4)

置され、多段塔上部からのテレフタル酸粒子の沈降および多段塔下部から上部方向への水の上昇が可能なように、多段塔6を垂直方向に少なくとも2段に区画している。本発明において、多段塔6の段数は、テレフタル酸の脂肪族カルボン酸スラリー導入量、多段塔6の下部から取り出されるテレフタル酸の水スラリー中に含まれることが許容される脂肪族カルボン酸の量などを考慮して適宜設定することができる。たとえば、テレフタル酸の水スラリー中における脂肪族カルボン酸濃度を10重量%以下にする場合には、通常は段数が5段以上の多段塔が用いられる。この仕切板によってテレフタル酸粒子の落下速度あるいは水の上昇流の上昇速度などを調整することができる。第1図に示される多段塔6は、仕切板12a～12gの7枚の仕切板によって7段に区画されている。

なお、それぞれの仕切板は、多段塔の段数、導入するテレフタル酸の脂肪族カルボン酸スラリーの導入速度等に対応させて設定することができるが、少なくとも10cmの間隔を形成するように配

方、テレフタル酸粒子は多段塔内部を沈降する。この際、脂肪族カルボン酸もまた多段塔6内を下方に拡散するが、多段塔6の下方に向かうに従って脂肪族カルボン酸の濃度は低下し、多段塔6の下部における脂肪族カルボン酸の濃度は著しく低くなる。

すなわち、テレフタル酸粒子の比重は、通常は、 1.5 g/cm^3 程度であり、このテレフタル酸粒子は重力により自然沈降する。特に本発明においては、テレフタル酸粒子のうちの少なくとも90重量%が、 $5 \sim 600 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲内の粒子径を有するテレフタル酸の脂肪族カルボン酸スラリーを用いることにより、有効にテレフタル酸を沈降させることができる。すなわち、粒子径の小さいテレフタル酸粒子を多量に含む脂肪族カルボン酸スラリーを用いた場合には、テレフタル酸粒子の沈降速度が遅すぎて、多段塔上部から回収される脂肪族カルボン酸水溶液中に同伴されるテレフタル酸粒子の量が増加し、他方、粒子径が大きい粒子を多量に含む場

置することが好ましい。各仕切板の間隔が10cmより狭いと、得られるテレフタル酸の水スラリー中の脂肪族カルボン酸濃度が高くなることがあり好ましくない。

さらに、本発明においては、これらの仕切板の他に、低速で回転するスクレーバー（搔き取り翼）13a～13gを組合わせて用いることもできる。このスクレーバー13a～13gは、回転手段17によって回転する回転軸16に結合しており、通常は每分0.5～2.0回転の速度で回転する。

また、仕切板およびスクレーバーには、テレフタル酸粒子の沈降速度などを調整するためにテレフタル酸粒子の通過が可能な微細透孔が多数設けられていてもよい。

本発明では、上記のような多段塔6の上部に設けられた脂肪族カルボン酸スラリー導入口8からテレフタル酸の脂肪族カルボン酸スラリーを導入し、また該多段塔6の下部に設けられた水導入口10から水を供給する。水導入口10から供給された水は、多段塔6の内部で上昇流を形成し、一

合には、沈降速度が速すぎて、沈降するテレフタル酸粒子によって脂肪族カルボン酸が同伴され、得られるテレフタル酸の水スラリーの脂肪族カルボン酸濃度が高くなることがある。

本発明において、水の上昇流を形成する水量は、多段塔内を沈降するテレフタル酸粒子の重量に対して0.01～5倍程度にすることが望ましい。すなわち、多段塔としては、通常は、高さ／直徑（L/D）比が大きいものが用いられるので、理論的には、少量の水の上昇によって、多段塔内にピストンフローに近い上昇流を形成することが可能であり、このような上昇流のために多段塔下部には脂肪族カルボン酸は到達しないはずである。しかしながら、実際には、沈降するテレフタル酸粒子に同伴されて少量の脂肪族カルボン酸が多段塔下部にまで到達するので、これを有効に防止するためにある程度の水量の上昇流を形成することが望ましい。ただし、水量が多くなり過ぎると、脂肪族カルボン酸水溶液排出口9から回収される脂肪族カルボン酸水溶液の濃度が低下するので、

この脂肪族カルボン酸水溶液をテレフタル酸の反応溶媒として再使用する際に、水の除去操作に伴うコスト等が増大する。したがって、多段塔内を沈降するテレフタル酸粒子の重量と上昇流を形成する水の重量を上記のようにすることが好ましい。

また、水の上昇流の流速は、脂肪族カルボン酸水溶液排出口9近傍における流速を 2×10^{-2} m/sec以下、好ましくは $2 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-3}$ m/secにすることが望ましい。この部分における流速が高すぎると、脂肪族カルボン酸水溶液排出口9から排出されるテレフタル酸粒子の量が多くなる。さらに、本発明の方法において、仕切板近傍における流速は 1×10^{-2} m/sec以下、好ましくは $1 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-3}$ m/secにすることが望ましい。それぞれの部分における上昇流の流速は、たとえば、仕切板の設置枚数あるいは形状などを変えることにより制御することができる。

上記のような水の上昇流が形成された多段塔6内をテレフタル酸粒子が沈降することにより、多段塔6下部には、テレフタル酸の水スラリーが形

成される。このテレフタル酸の水スラリーは、水スラリー排出口11から取り出すことができる。

特開平1-160942(5)

成される。このテレフタル酸の水スラリーは、水スラリー排出口11から取り出すことができる。

そして、本発明に係る分散媒交換方法によれば、得られるテレフタル酸の水スラリー中における脂肪族カルボン酸濃度は、通常は、10重量%以下であり、さらに多段塔の段数、多段塔の高さ等を適宜設定することにより、水スラリー中における脂肪族カルボン酸濃度を1重量%以下にすることができます。

このようにして本発明により得られたテレフタル酸の水スラリーは、導管14から次の工程に導かれる。例えば、水素添加反応装置などに導入して、この水スラリー中に含まれる不純物を選択的に水素添加し、不純物の溶解度を向上させて溶出除去することにより、非常に高純度のテレフタル酸を製造することができる。

本発明により得られたテレフタル酸の水スラリーは、脂肪族カルボン酸濃度が低いので、特に脂肪族カルボン酸を分離することなく次の操作を行なうことができと共に、分散媒交換に伴う脂肪

族カルボン酸スラリーからテレフタル酸の水スラリーを容易に製造することができる。

従って、本発明の分散媒交換方法を採用することにより、遠心分離等の操作を行なってテレフタル酸粉末を分離することなく、テレフタル酸の水スラリーを得ることができ、テレフタル酸粒子の分離に伴う繁雑な操作および分離装置等を必要としない。

さらに、本発明によれば、テレフタル酸の脂肪族カルボン酸スラリーから直接テレフタル酸の水スラリーを得ることができ、したがって、テレフタル酸粒子を分離し、これを水に分散して、テレフタル酸の水スラリーを調製する必要がない。

また、多段塔の上部からは、水分含有率の低い脂肪族カルボン酸水溶液を得ることができ、この脂肪族カルボン酸水溶液から水を除けば、バラキシレンの酸化の際の反応溶媒の一部として循環使用することができる。

以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこの実施例により限定されるものではない。

他方、多段塔6の上部の脂肪族カルボン酸水溶液排出口9からは、上昇流を形成していた水によって希釈された脂肪族カルボン酸を得ることができる。この脂肪族カルボン酸水溶液は、水を除去すれば、バラキシレンの酸化によるテレフタル酸の製造の際に用いる反応溶媒の一部として再使用することができる。

発明の効果

本発明に係るテレフタル酸スラリーの分散媒交換方法によれば、多段塔を用い、この多段塔の上部からテレフタル酸の脂肪族カルボン酸スラリーを導入すると共に、下部から水を導入してこの多段塔内の水の上昇流を生じさせ、この多段塔内でテレフタル酸粒子を沈降させることにより、多段塔の底部に脂肪族カルボン酸の含有率の非常に低いテレフタル酸の水スラリーを形成することができ、これを取り出すことにより、テレフタル酸の

特開平1-160942(6)

実施例1

第1図に示すような反応装置1、脱気槽4および多段塔6を用い、これらを第1図に示すように配置した。

多段塔内には、20cmの間隔で20枚の仕切板が配置されており、さらに20枚のスクレーバーが配置されている。スクレーバーは、毎分1回転の速度で回転しており、さらにスクレーバーを回転される軸の先端には、多段塔下端の内壁に沿って搅拌翼が備えられている。

上記の反応装置1に導管2からバラキシレンおよび酢酸を導入して、酢酸コバルト、酢酸マンガンおよびテトラブロムエタン触媒の存在下に、バラキシレンを酢酸溶媒中で空気酸化してテレフタル酸を製造した。

この時の反応条件は次の通りである。

反応温度 ······ 190℃

反応圧力(ゲージ圧) ··· 14気圧

反応装置1からテレフタル酸の酢酸スラリーを取り出し、一旦脱気槽4に導入し5分間脱気させ

713kgの酢酸水溶液を取り出し、下部に設けられた水スラリー排出口11から毎時978kgの水スラリーを取り出した。なお、塔頂部における水の流速は 6×10^{-3} m/secであった。

得られた酢酸水溶液および水スラリーの組成を以下に示す。

〔酢酸水溶液組成〕

テレフタル酸粒子 ·····	1.9重錠部
酢酸 ···········	87.0重錠部
水 ···········	11.1重錠部

〔テルフタル酸の水スラリー組成〕

テレフタル酸粒子 ·····	24.7重錠部
酢酸 ···········	0.03重錠部
水 ···········	87.27重錠部

上記に示すように、本発明の分散媒交換方法を採用することによりテレフタル酸の酢酸スラリーからテレフタル酸粒子を分離することなく、スラリーを構成する分散媒を交換して、実質的に酢酸を含まないテレフタル酸の水スラリーを得ることができた。さらに、多段塔上部からは水分含有率

た。

次いで、テレフタル酸の酢酸スラリーをこの脱気槽4から多段塔6に毎時925kgの導入量で連続的に導入すると共に、多段塔6の下部から毎時766kgの水を導入した。なお、仕切板付近における水の上昇流の流速は 7×10^{-4} m/secであった。

導入した水およびテレフタル酸の酢酸スラリーの温度は190℃であった。また、この酢酸スラリーは、粒子径20~300μmの範囲内にテレフタル酸粒子の97重量%が存在してスラリーであった。この酢酸スラリーは、以下に示す組成を有していた。

〔テルフタル酸の酢酸スラリー組成〕

テレフタル酸粒子 ·····	25.5重錠部
酢酸 ···········	66.7重錠部
水 ···········	7.4重錠部

上記のようにしてテレフタル酸の酢酸スラリーおよび水を導入すると共に、多段塔の上部に設けられた脂肪族カルボン酸水溶液排出口9から毎時

の低い酢酸水溶液を回収することができ、この酢酸水溶液は、水を除いた後、バラキシレンの酸化反応の際の反応溶媒として有効に再使用することができた。

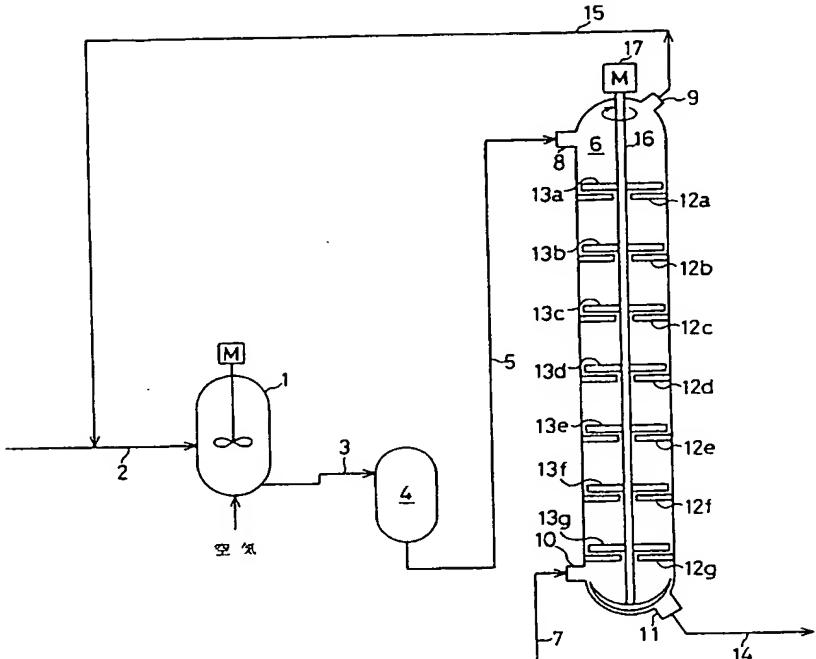
4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係るテレフタル酸スラリーの分散媒交換方法の工程を含むテレフタル酸の製造工程の一例を示す工程図である。

1···反応装置、4···脱気槽、6···多段塔、8···脂肪族カルボン酸スラリー導入口、9···脂肪族カルボン酸水溶液排出口、10···水導入口、11···水スラリー排出口、12a~12g···仕切板、13a~13g···スクレーバー、2, 3, 5, 7, 14, 15···導管

特開平1-160942(7)

第 1 回



手 約 補 正 書

昭和 63 年 12 月 5 日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和52年 特許願 第319,889号

- ## 2. 発明の名称 テレフタル酸スラリーの分散媒交換方法

3. 査正をする者
事件との関係 特許出願人
名 称 三井石油化学工業株式会社

4. 代 理 人 (郵便番号 141)
東京都品川区西五反田二丁目19番2号
荒久ビル3階

5. 検正命令の日付
自 発 檢 正

- #### 6. 矛正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

7. 棄正の内容